

УДК 666.189.242

Л. Ф. ПАПКО

**МИКРОПОРИСТЫЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$** *Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,**e-mail: papko@bstu.unibel.by*

Установлена возможность получения высококремнеземных микро- и мезопористых стекловидных материалов в результате химической обработки 3 М раствором HCl стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , имеющих развитую ликвационную структуру каркасного типа. Показано, что введение добавок CaO в состав натрийборосиликатных стекол приводит к увеличению удельной поверхности микропор.

*Ключевые слова:* пористое стекло, ликвация, химическая обработка, микроструктура, адсорбция, удельная поверхность.

L. F. PAPKO

**MICROPOROUS GLASSES BASED ON  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  SYSTEM***Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, e-mail: papko@bstu.unibel.by*

The possibility for producing highly siliceous micro and mesoporous vitreous materials glasses by chemical treatment of glasses based on  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system with the phase separation, by 3 M HCl solution has been established. It has been demonstrated that CaO incorporation into the composition of sodiumborosilicate glasses increases the specific surface of micropores.

*Keywords:* porous glass, phase separation, chemical treatment, microstructure, adsorption, specific surface.

Микропористые стекла, имеющие канальную микроструктуру, обладают рядом преимуществ перед другими пористыми материалами: термической, химической и биологической устойчивостью, прозрачностью в видимой части спектра, превосходными адсорбционными свойствами, обусловленными большим объемом пор с разветвленной поверхностью, способной к активной хемосорбции разнообразных веществ. В связи с этим микропористые стекла нашли применение во многих технологиях и сфера их применения расширяется. Они используются в качестве адсорбентов, молекулярных фильтров, многофункциональных мембран, носителей катализаторов, микрооптических элементов, матриц для внедрения фотонных материалов [1].

Для получения микропористых стекол используется явление метастабильного ликвационного разделения, характерного для ряда стеклообразующих систем. Наибольшее применение получили пористые стекла на основе системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Область метастабильной ликвации на диаграмме состояния данной системы примыкает к стороне  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и ограничена содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$ , составляющим 15 мол.%. Формирование каркасной ликвационной структуры боросиликатных стекол с выделением химически нестойкой натриевообратной фазы и преобладающей кремнеземной фазы является условием получения пористой структуры при кислотном травлении исходных непористых образцов. При химической обработке растворами соляной, серной либо азотной кислоты оксиды натрия и бора переходят в раствор, а образовавшийся продукт практически полностью состоит из кремнезема. В порах стекол, прошедших кислотную обработку, содержится аморфный кремнезем – продукт гелеобразования в растворе, возникающем при разрушении химически нестабильной фазы. Это уменьшает размеры пор и их общий объем [1–3].

Пористая структура стекол регулируется в достаточно широких пределах и зависит от многих факторов, таких как состав исходного щелочноборосиликатного стекла, режимы его терми-

ческой обработки, а также состав, концентрация, pH и температура выщелачивающего раствора кислоты. Так, на основе системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  получены пористые стекла с удельной поверхностью от 20 до 329  $\text{м}^2/\text{г}$  в форме дисков толщиной 0,5–3 мм при предварительной термической обработке стекол в течение 24–144 ч при температуре 500–550 °C [3, 4]. С целью получения микропористых стекловидных материалов синтезированы стекла на основе системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , а также стекла составов (мол.%)  $8\text{Na}_2\text{O} \cdot (22-42)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (50-70)\text{SiO}_2$  и  $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{SiO}_2$ . Температура синтеза опытных стекол составляет  $1400 \pm 10$  °C.

Исходные образцы стекол составов (мол.%)  $8\text{Na}_2\text{O} \cdot (22-42)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (50-70)\text{SiO}_2$  не имеют признаков фазового разделения. Термическая обработка при создании градиента температур обуславливает появление признаков ликвационного разделения (опалесценцию) в интервале температур 650–750 °C. Для стекла состава (мол.%)  $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{SiO}_2$  характерно глушение, которое согласно данным электронной микроскопии обусловлено формированием развитой ликвационной структуры каркасного типа.

При проведении экспериментальных работ химическую обработку стекол проводили 3М растворами HCl и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 1 и 2 ч при температуре 50 °C. Обрабатывались порошки стекол различного фракционного состава со средним размером частиц 0,56 мм, 0,26, 0,076 и 0,050 мм. Анализ гранулометрического состава порошков проводили на приборе для лазерного дисперсионного анализа «Analysette 22». Для оценки удельной поверхности  $S$  использовали соотношение

$$S = \frac{6}{\rho \cdot x_{\text{cp}}/\pi}$$

где  $\rho$  – плотность материала;  $x_{\text{cp}}$  – средний диаметр частиц.

По результатам расчетов удельная поверхность образцов стекол составляла от 0,05 до 0,5  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Потери массы при обработке образцов стекол сопоставлялись с суммарным содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}$ ) в их составе. Установлено, что потери массы образцов стекол составляли от 60 до 90 % от расчетных. Наибольшие относительные потери массы достигались в случае химической обработки образцов составов (мол.%):  $8\text{Na}_2\text{O} \cdot 32\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$  и  $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{SiO}_2$ . Влияние гранулометрического состава образцов проявлялось следующим образом: потери массы образцов возрастают при уменьшении среднего размера частиц с 0,56 до 0,26 мм. Последующее уменьшение размера частиц не оказывает существенного влияния на показатели потерь массы. Использование для химической обработки 3М раствора HCl обуславливает большие потери массы, чем в случае обработки 3М раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Предварительная термическая обработка образцов стекол, которая проводилась при температуре 650 °C с выдержкой в течение 2 и 6 ч, обуславливает увеличение потерь массы при химической обработке на 3–5 %. При этом увеличение времени термической обработки не оказывает существенного влияния на потери массы при химической обработке.

Исследование структуры исходных и прошедших химическую обработку стекол проводили методом инфракрасной спектроскопии с использованием ИК-Фурье спектрометра NEXUS. На рис. 1 представлены инфракрасные спектры исходных образцов и продуктов химической обработки стекол составов (мол.%)  $8\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ ,  $8\text{Na}_2\text{O} \cdot 32\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$  и  $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{SiO}_2$ .

Полосы поглощения на спектрах исходных образцов в области 1000–1120  $\text{см}^{-1}$ , 400–500  $\text{см}^{-1}$ , а также максимумы при 811 и 928  $\text{см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии групп  $[\text{SiO}_4]$  в различной степени полимеризации. Широкая полоса поглощения в интервале частот 1250–1550  $\text{см}^{-1}$  с максимумом около 1400  $\text{см}^{-1}$  связана с колебаниями атомов в связях  $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{III}}$  и свидетельствует о наличии трехкоординированного бора в комплексе с полимеризованными группами  $[\text{BO}_3]$ . К деформационным колебаниям атомов в группах  $[\text{BO}_3]$  относится также слабая полоса поглощения при 670–700  $\text{см}^{-1}$ . Полоса поглощения с максимумами при 900–1030  $\text{см}^{-1}$  в боратных стеклах связана с валентными колебаниями атомов в группах  $[\text{BO}_4]$ , при этом она накладывается на полосу поглощения, связанную с валентными колебаниями атомов в связях  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  [5, 6].

Выраженный максимум поглощения при 1400  $\text{см}^{-1}$  на спектрах исходных стекол свидетельствует о большой доле групп  $[\text{BO}_3]$  в их структуре. В результате химической обработки струк-

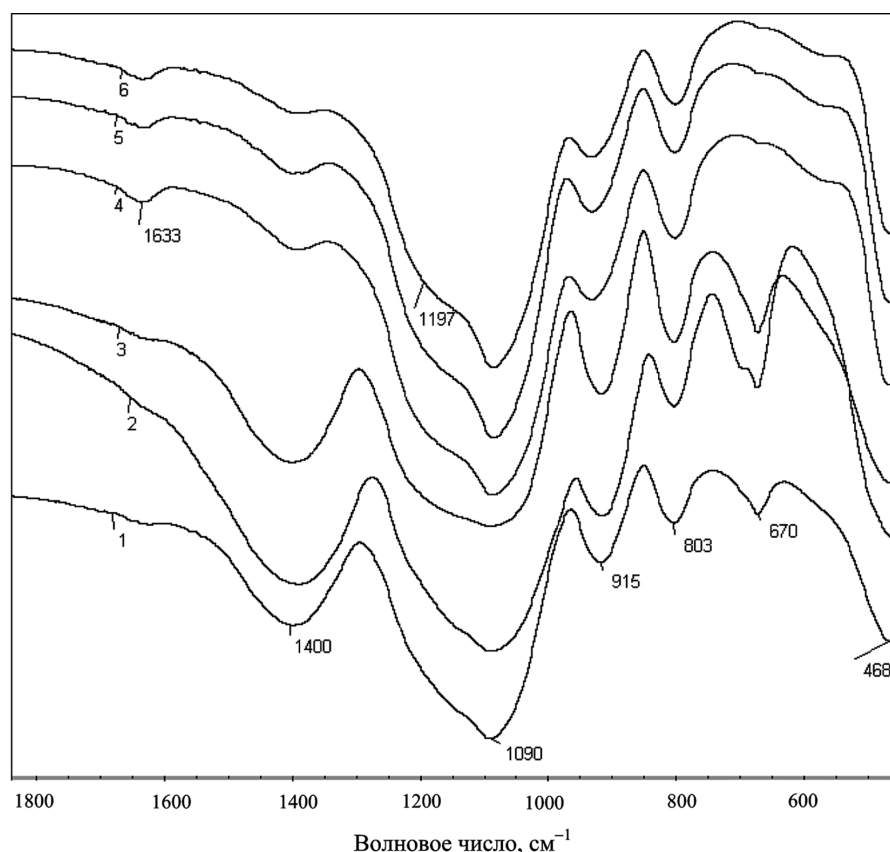


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения стекол и продуктов их химической обработки: 1, 2, 3 – исходные образцы стекла составов (мол.%):  $8\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ ,  $8\text{Na}_2\text{O} \cdot 32\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$  и  $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{SiO}_2$  соответственно; 4, 5, 6 – продукты химической обработки стекол указанных составов

тура стекол претерпевает изменения. Это проявляется в существенном снижении интенсивности полосы поглощения, связанной с наличием групп  $[\text{BO}_3]$ . При этом интенсивность полосы поглощения, обусловленной наличием группировок  $[\text{SiO}_4]$ , возрастает.

В результате химической обработки стекол в растворе образуется осадок. По данным инфракрасной спектроскопии можно сделать заключение, что осадок представляет собой гидратированный борат натрия, в структуре которого бор находится в трехкоординированном состоянии.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают удаление натриевоборатной фазы в процессе химической обработки. Определение удельной поверхности образцов, прошедших химическую обработку, проводили адсорбционным методом с помощью прибора «NOVA 2200», при этом использовали адсорбцию азота при температуре его кипения (78 К). Количество газа, необходимого для образования на поверхности частиц материала насыщенного адсорбционного мономолекулярного слоя  $A$ , рассчитывали по уравнению изотермы адсорбции (уравнению БЭТ). Результаты определения удельной поверхности образцов стекол, прошедших химическую обработку, представлены в таблице.

**Удельная поверхность образцов**

Номер образца	1	2	3	4	5
Соотношение $\text{B}_2\text{O}_3$ : $\text{SiO}_2$ , мол.%	22:70	27:65	32:60	42:50	20:65
Удельная поверхность исходных образцов $S_0$ , $\text{м}^2/\text{г}$	0,40	0,50	0,45	0,50	0,45
Удельная поверхность образцов после химической обработки $S$ , $\text{м}^2/\text{г}$	45	43	60	32	86

Существенный рост удельной поверхности образцов стекол после химической обработки свидетельствует о создании в них пористой структуры, при этом в наибольшей степени удельная поверхность возрастает у образца № 5 исходного состава (мол.%)  $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{SiO}_2$ .

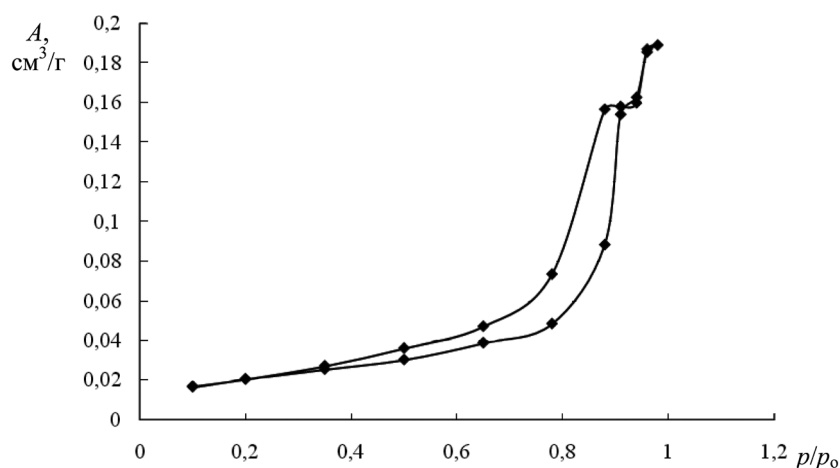


Рис. 2. Изотерма адсорбции–десорбции азота на продукте химической обработки стекла состава (мол.%)  $8\text{Na}_2\text{O} \cdot 32\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$

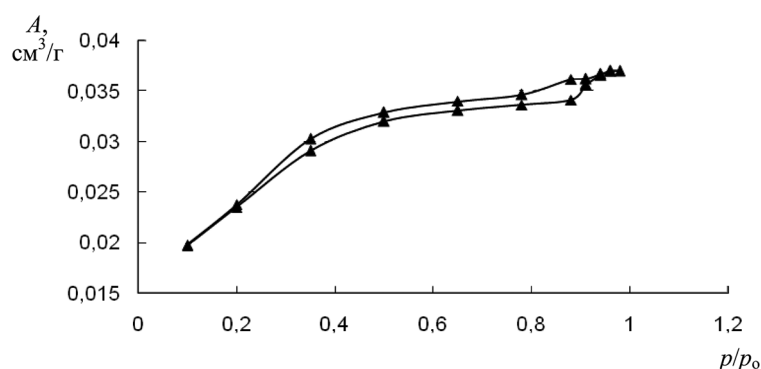


Рис. 3. Изотерма адсорбции–десорбции азота на продукте химической обработки стекла состава (мол.%)  $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{SiO}_2$

На рис. 2 представлена изотерма адсорбции образца, полученного при химической обработке порошка стекла состава (мол.%)  $8\text{Na}_2\text{O} \cdot 32\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$ . Изотерма адсорбции–десорбции образца исходного состава (мол.%)  $8\text{Na}_2\text{O} \cdot 32\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$  имеет петлю гистерезиса в области  $0,3\text{--}0,9\ p/p_0$ . В соответствии с типами изотерм адсорбции, описанными в работе [7], данная изотерма относится к V типу. Изотерма адсорбции V типа характерна для мезо- и микропористых твердых тел. По изотерме адсорбции–десорбции можно сделать вывод, что образец с удельной поверхностью  $60\text{ м}^2/\text{г}$  является мезопористым.

Аналогичные по типу изотермы адсорбции характерны для образцов № 1 и 2, однако в данном случае при  $p/p_0$ , близком к 1, величина  $A$  не превышает  $0,08\text{ см}^3/\text{г}$ . Адсорбция в образце исходного состава (мол.%)  $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{SiO}_2$  описывается изотермой I типа, характерной для микропористых твердых тел (рис. 3). Для таких изотерм характерно наличие почти горизонтального плато, которое имеет резкий подъем при  $p/p_0 = 1$  [7]. Изотермы I типа иногда имеют петлю гистерезиса, что и наблюдается в данном случае.

Таким образом, установлена возможность получения высококремнеземных микро- и мезопористых стекловидных материалов в результате химической обработки 3 М раствором  $\text{HCl}$  стекол системы  $\text{Na}_2\text{O} \text{--} \text{B}_2\text{O}_3 \text{--} \text{SiO}_2$ , имеющих развитую ликвационную структуру каркасного типа. Введение добавок  $\text{CaO}$  в состав натрийборосиликатных стекол усиливает ликвационное разделение без предварительной термической обработки и приводит к увеличению удельной поверхности микропористого материала. Такие материалы могут применяться в качестве адсорбентов, а также являться матрицей для получения композиционных материалов различного назначения.

### Список использованной литературы

1. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / О. В. Мазурин [и др.]. – Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1991. – 275 с.
2. Любавин, М. В. Получение кремнеземных мембран с заданной пористой структурой / М. В. Любавин, Т. М. Буркат, В. Н. Пак // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44, № 2. – С. 248–252.
3. Антропова, Т. В. Физико-химические процессы создания пористых стекол и высококремнеземистых материалов на основе ликвидирующих щелочноборосиликатных систем: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Т. В. Антропова; Ин-т химии силикатов РАН. – СПб, 2005. – 45 с.
4. Особенности формирования структуры пор в продуктах выщелачивания двухфазного натриевоборосиликатного стекла в кислотно-солевых растворах / Т. А. Цыганова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33, № 2. – С. 171–181.
5. Плюснина, И. И. Кристаллохимические особенности и инфракрасные спектры поглощения боратов и боросиликатов / И. И. Плюснина, Ю. А. Харитонов // Журн. структ. химии. – 1964. – Т. 4, № 4. – С. 555–568.
6. Ефимов, А. М. ИК-спектры боратных стекол и их структурная интерпретация / А. М. Ефимов, Б. А. Михайлов, П. Г. Аркатова // Физика и химия стекла. – 1979. – Т. 5, № 6. – С. 692–701.
7. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – Изд. 2-е. – М.: Мир, 1984. – 306 с.

Поступила в редакцию 02.06.2015